

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-220674

(43)Date of publication of application : 14.08.2001

(51)Int.CI.

C23C 16/26
C01B 31/02
H01J 9/02

(21)Application number : 2000-125574

(71)Applicant : RICOH CO LTD
NAKAYAMA YOSHIKAZU

(22)Date of filing : 26.04.2000

(72)Inventor : MURAKAMI AKISHIGE
NAKAYAMA YOSHIKAZU
AKITA SEIJI
CHO UME

(30)Priority

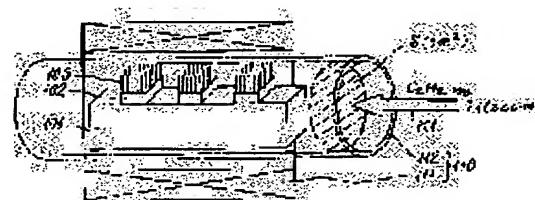
Priority number : 11343161 Priority date : 02.12.1999 Priority country : JP

(54) CARBON NANOTUBE, PRODUCING METHOD THEREFOR AND ELECTRON EMITTING SOURCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon nanotube which is oriented almost vertically from the substrate on the smooth surface of a substrate by a simple method and to obtain applied products thereof.

SOLUTION: A catalytic layer 102 composed of Fe on a substrate 101 having a smooth surface is inserted into an atmospheric pressure CVD system 110, at least one of acetylene and ethylene is used, and a carbon nanotube 103 is grown and produced by an atmospheric pressure CVD process in which the temperature of the substrate is controlled to 675 to 750° C. Moreover, as applied products of the carbon nanotube 103, an emitter and an electron emitting source are obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-220674
(P2001-220674A)

(43)公開日 平成13年8月14日 (2001.8.14)

(51)Int.Cl.⁷
C 23 C 16/26
C 01 B 31/02
H 01 J 9/02

識別記号
101

F I
C 23 C 16/26
C 01 B 31/02
H 01 J 9/02

テ-マコ-ト(参考)
4 G 0 4 6
1 0 1 F 4 K 0 3 0
B

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願2000-125574(P2000-125574)
(22)出願日 平成12年4月26日 (2000.4.26)
(31)優先権主張番号 特願平11-343161
(32)優先日 平成11年12月2日 (1999.12.2)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(71)出願人 599004210
中山 喜萬
大阪府枚方市香里ヶ丘1-14-2 9号棟
404
(72)発明者 村上 明繁
東京都大田区中馬込1丁目3番6号・株式
会社リコー内
(74)代理人 100067873
弁理士 横山 亨 (外1名)

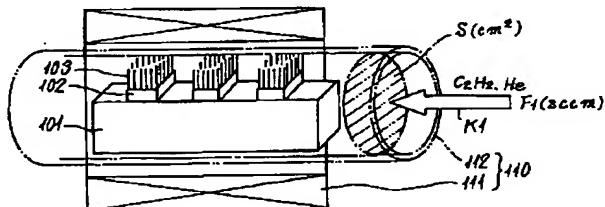
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブ及びその作製方法、電子放出源

(57)【要約】

【課題】 簡易な方法により、平滑な基板表面に基板からほぼ垂直に配向されたカーボンナノチューブを得ること。また、その応用製品を得ること。

【解決手段】 平滑な表面を有する基板101上のFeからなる触媒層102を条状CVD装置110に挿入し、アセチレン、エチレンの少なくとも一つを用い、基板温度が675~750°Cの常圧CVD法によってカーボンナノチューブ103を成長させて作製した。また、カーボンナノチューブ103の応用製品としてエミッタ、電子放出源を得た。



【特許請求の範囲】

【請求項1】平滑な表面を有する基板上にFeからなる触媒層を形成し、アセチレンを用いた常圧CVD(chemical vapor deposition)法によって、基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを作製する方法であって、前記CVD法での基板温度を675～750°Cとしたことを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項2】請求項1記載のカーボンナノチューブの作製方法であって、前記アセチレンの流量F₁(scm)と、前記CVD法に用いる反応容器の断面積のうちアセチレンの流れに対し直交する断面積S(cm²)が、以下の関係になるようにして行なうことを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。F₁/S < 12

【請求項3】平滑な表面を有する基板上にFeからなる触媒層を形成し、エチレンを用いた常圧CVD法によって、前記基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを作製する方法であって、前記CVD法での基板温度を675～750°Cとしたことを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項4】請求項3項記載のカーボンナノチューブの作製方法において、エチレンの流量F₂(scm)と、前記CVD法に用いる反応容器の断面積のうちエチレンの流れに対し直交する断面積S(cm²)が、以下の関係にあることを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。F₂/S < 12

【請求項5】平滑な表面を有する基板上にFeからなる触媒層を形成し、アセチレンとエチレンを用いた常圧CVD法によって、基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを作製する方法であって、前記のCVD法の基板温度が675～750°Cであることを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項6】請求項5記載のカーボンナノチューブの作製方法において、アセチレンの流量F₁(scm)と、エチレンの流量F₂(scm)と、CVD法に用いる反応容器の断面積のうちアセチレン及びエチレンの流れに対し直交する断面積S(cm²)が、以下の関係にあることを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。

$$(F_1 + F_2)/S < 12$$

【請求項7】請求項1、2、3、4、5又は6記載のカーボンナノチューブの作製方法において、前記CVD法では、アセチレン、エチレンの少なくとも1つのガスと同時にヘリウムまたはアルゴンの少なくとも1つのガスを用いることを特徴とするカーボンナノチューブの作製方法。

【請求項8】平滑な基板表面に基板からほぼ垂直に配向されたカーボンナノチューブであって、請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のカーボンナノチューブの作製方法により作製したことを特徴とするカーボンナノチ

ューブ。

【請求項9】電子放出源であって、請求項8記載のカーボンナノチューブをエミッタに用いたことを特徴とする電子放出源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界放出型のフラットパネルディスプレイや電子写真法における直接記録用の線状電子放出源に適用することができる、カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブの作製方法及びカーボンナノチューブをエミッタに用いた電子放出源に関する。

【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブはグラファイトシートを円筒状に丸めた構造を持ち、直径が0.7～50nm程度で長さが数μmあり、中空構造を持つ非常にアスペクト比の大きな材料である。

【0003】カーボンナノチューブの電気的性質としては、直径やカイラリティーに依存して金属から半導体的性質を示し、また機械的性質としては大きなヤング率を有し、かつバックリングによっても応力を緩和できる特徴を合わせ有する材料である。さらに、ダングリングボンドを有しないため化学的に安定であり、且つ、炭素原子のみから構成されるため環境に優しい材料としても注目されている。

【0004】カーボンナノチューブは上記のようなユニークな物性から、電子源としては電子放出源やフラットパネルディスプレイに、電子材料としてはナノスケールデバイスやリチウム電池の電極材料に、またプローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、樹脂強化のための添加材等への応用が期待されている。

【0005】一般的にカーボンナノチューブは炭素電極を用いたアーク放電法やベンゼンの熱分解法、レーザー蒸着法によって合成されるが、カーボンナノチューブの他にグラファイトやカーボンナノパーティクルが一緒に合成される。そのためカーボンナノチューブを前記の電子源、電子材料、プローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、添加材等に応用する場合、グラファイトやカーボンナノパーティクルを除去する必要があり、実用化を妨げる一因となっていた。

【0006】また、種々の長さのカーボンナノチューブがランダムな方向を向いて生成されてしまう点で問題があった。例えば電子放出源に応用する場合、カーボンナノチューブの先端から電界放出が起きるため、カーボンナノチューブの配向を揃えることができれば、電界放出特性が著しく向上することが期待される。

【0007】カーボンナノチューブの配向を揃える技術として、Walt A. de Heer, W. S. Bacsa等はScience, vol. 268, pp845～847(1995)において、カーボンナノチューブの分散液をセラミックフィルターでろ過することにより、

セラミックフィルターの微小ポアにカーボンナノチューブを差込み、配向を揃えることを提案している。

【0008】また、P. M. Ajayan, O. Stephan等は、*Science*, vol. 265, pp1212~1214(1994)においてエポキシ樹脂にカーボンナノチューブを練り込み、硬化後にエポキシ樹脂を極薄く切断することによってカーボンナノチューブを配向させる技術を提案している。

【0009】しかしながら、前記の配向制御技術ではカーボンナノチューブの配向性は十分ではなく、またエポキシ樹脂が混在するといった問題点もあった。

【0010】そこで、不純物であるグラファイトやカーボンナノパーティクルが生成されにくい方法を検討することがなされてきた。例えば、特開平11-116218号公報には、100nm以下の金属微粒子が分散した炭素、または金属と炭素の複合化粒子、または金属微粒子とメタンを用いることによって高収率でカーボンナノチューブを得る方法が開示されている。

【0011】しかし、前記の方法によってグラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物が減少しても、合成されるカーボンナノチューブの配向は揃っていないため、やはり配向制御技術が必要となり、前記の欠点を完全に無くすことはできなかった。

【0012】最近になり、配向したカーボンナノチューブを直接合成する方法が発表された。例えば、W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang等は*Science*, vol. 274, pp1701~1703(1996)でFe粒子を含むメソポーラスSi層を硝酸鉄とテトラエトキシンランを用いたゾルゲル法によって作製し、アセチレンを700°Cで熱分解して基板からほぼ垂直に配向した(以後垂直配向と略す)カーボンナノチューブを得る方法を提案した。

【0013】また、Shoushan Fan, Michael G. Chapline等は*Science*, vol. 283, pp512~514, (1999)において、結晶シリコン基板上にフッ酸水溶液中の電気化学反応によってポーラスSi層を形成し、その後Feを蒸着してポーラスSi層の空孔にFeを埋め込み、エチレンを700°Cで熱分解して基板から垂直配向したカーボンナノチューブを得る方法を提案している。

【0014】上記2つの方法は、両方ともポーラスSiの空孔の底に触媒となるFe粒子を埋め込み、空孔の側壁によってカーボンナノチューブの成長方向を制御して基板から垂直配向させるものである。

【0015】これらの方法によるとグラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物が少なく、かつ配向の揃ったカーボンナノチューブが得られるため、作製されたカーボンナノチューブを電子源、電子材料、プローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、添加材等に応用することが容易になる。

【0016】しかし、メソポーラスSi層やポーラスSi層を基板上に作り込む必要があるため、カーボンナノチューブを成長させる基板が限定されてしまう。例えば

石英上へ直接成長させることは非常に困難である。また基板表面に空孔が存在することから、カーボンナノチューブを成長させた後に、基板上に電子デバイスを作り込むことが困難となり、ナノスケールデバイスには適応しにくい。また、ナノスケールデバイスと従来の電子デバイスとのハイブリット化にも対応できない。さらに、メソポーラスSi層やポーラスSi層自体の作製プロセスが別途必要となることから、トータルプロセスで見ると配向制御技術は不要になったが、新規のプロセスが追加され、トータルプロセスのプロセス数やコストの低減は十分でない。

【0017】一方、特開平10-203810号公報には、炭素導入用の原料ガスを用い、直流グロー放電の電界強度を50V/cm以上、望ましくは10kV/cm程度にすることによって、ほぼ垂直配向したカーボンナノチューブを作製する方法が開示されている。この方法は高電界によって発生するC⁺イオン等の方向性を制御し垂直配向を実現するものであり、基板に制限を与えないという利点をもつ。

【0018】しかし、直流グロー放電を用いるので、真空を作るための排気系や高電圧源が必要となり、一般的な常圧CVD(chemical vapor deposition)装置よりも装置コストが高くなってしまうという問題がある。また高電界によってC⁺イオンを加速するため基板へのダメージが大きく、カーボンナノチューブを合成する前に基板上に作り込んだ電子デバイスを劣化させてしまうおそれがあり、やはりナノスケールデバイスには適さない方法であり、ナノスケールデバイスと従来の電子デバイスとのハイブリット化にも対応できない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、平滑な基板表面に基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを簡便でかつ比較的安価な装置を用いて作製する方法を提供することにある。また、基板へダメージを与えないでカーボンナノチューブを作製する方法を提供することにある。また、グラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物の生成を極力抑えながら、平滑な基板表面上に基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを多量に提供することにある。また、高性能の電子放出源を簡便にかつ低成本で提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するため、以下の構成とした。

(1) 平滑な表面を有する基板上にFeからなる触媒層を形成し、アセチレンを用いた常圧CVD(chemical vapor deposition)法によって、基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを作製する方法であつて、前記CVD法での基板温度を675~750°Cとした(請求項1)。

(2). (1) 記載のカーボンナノチューブの作製方法であって、前記アセチレンの流量 F_1 (sccm) と、前記CVD法に用いる反応容器の断面積のうちアセチレンの流れに対し直交する断面積 S (cm^2) が、 $F_1/S < 12$ の関係になるようにして行なうこととした (請求項2)。

(3). 平滑な表面を有する基板上に F_e からなる触媒層を形成し、エチレンを用いた常圧CVD法によって、前記基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを作製する方法であって、前記CVD法での基板温度を $675 \sim 750^\circ\text{C}$ とした (請求項3)。

(4). (3) 項記載のカーボンナノチューブの作製方法において、エチレンの流量 F_2 (sccm) と、前記CVD法に用いる反応容器の断面積のうちエチレンの流れに対し直交する断面積 S (cm^2) が、 $F_2/S < 12$ の関係にあることとした (請求項4)。

(5). 平滑な表面を有する基板上に F_e からなる触媒層を形成し、アセチレンとエチレンを用いた常圧CVD法によって、基板からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブを作製する方法であって、前記のCVD法の基板温度が $675 \sim 750^\circ\text{C}$ であることとした (請求項5)。

(6). (5) 記載のカーボンナノチューブの作製方法において、アセチレンの流量 F_1 (sccm) と、エチレンの流量 F_2 (sccm) と、CVD法に用いる反応容器の断面積のうちアセチレン及びエチレンの流れに対し直交する断面積 S (cm^2) が、 $(F_1 + F_2)/S < 12$ の関係にあることとした (請求項6)。

(7). (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 又は (6) 記載のカーボンナノチューブの作製方法において、前記CVD法では、アセチレン、エチレンの少なく* 基板温度と堆積物の形態の関係

* ても1つのガスと同時にヘリウムまたはアルゴンの少なくて1つのガスを用いることとした (請求項7)。

(8). 平滑な基板表面に基板からほぼ垂直に配向されたカーボンナノチューブであって、(1)、(2)、

(3)、(4)、(5)、(6) 又は (7) 記載のカーボンナノチューブの作製方法により作製した (請求項8)。

(9). 電子放出源であって、(8) 記載のカーボンナノチューブをエミッタに用いた (請求項9)。

【0021】

【発明の実施の形態】 [例1] 本発明のカーボンナノチューブと、カーボンナノチューブを合成するための常圧CVD装置の例を図1により説明する。本例における常圧CVD装置110は、筒形の反応容器112を抵抗加熱式の電気炉111で囲んで構成されたホットウォール型である。

【0022】 平滑な表面を有する結晶シリコン基板101上に F_e からなる触媒層102を真空蒸着法によって膜厚 12 nm で形成し、その後、この基板101を反応容器112に挿入する。

【0023】 それから、反応容器112にヘリウム (He) を 356 sccm 導入し、基板温度を $600 \sim 800^\circ\text{C}$ まで上昇させ、所望の温度に達したら C_2H_2 60 sccm と $\text{He} 200\text{ sccm}$ を導入し、 C_2H_2 を熱分解して触媒層102上にカーボンナノチューブ103を成長させることを試みた。その結果、基板温度によって種々の形態の堆積物が得られることを見出した。基板温度と堆積物の形態の関係をまとめたものを表1に示す。

【0024】

【表1】

基板温度 (°C)	堆積物の形態
600	グラファイトが成長、僅かにCNTが成長するが垂直配向はしない
625	グラファイトが成長、僅かにCNTが成長するが垂直配向はしない
650	CNTが成長、但し垂直配向はしない
675	CNTがほぼ垂直配向
700	CNTがほぼ垂直配向
750	CNTがほぼ垂直配向
775	柱状堆積物が成長
800	柱状堆積物が成長

【0025】表1から、平滑な表面を有する結晶シリコン基板101上のFeからなる触媒層102上に、アセチレンを用いた常圧CVD法において、基板温度が675～750°Cであるときにカーボンナノチューブ103は基板101からほぼ垂直に配向することがわかる。ここで、カーボンナノチューブ103が垂直配向する温度範囲では、グラファイトは生成されず、ほんの僅かにカーボンナノパーティクルが生成されるだけであった。

【0026】よって本例によると、平滑な基板表面に基板101からほぼ垂直に配向したカーボンナノチューブ103を、基板101に対して複雑な前処理を施すことなく、かつ、比較的安価な常圧CVD装置110のみによって作製することができる。

【0027】また、プラズマを用いない常圧CVD法によってカーボンナノチューブを作製するため、基板101へダメージを与えることがない。さらに、グラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物の生成を非常に小さくできる。

【0028】その結果、本例のカーボンナノチューブを電子源としては電子放出源やフラットパネルディスプレイに、電子材料としてはナノスケールデバイスやリチウム電池の電極材料に、またプローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、樹脂強化のための添加材等へ応用する場合、合成時にグラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物が少なく、かつカーボンナノチューブが基板からほぼ垂直に成長していることから、カーボンナノチューブの精製プロセスや配向プロセスが不要になるため、トータルプロセスが簡便化でき、コストダウンも可能となる。また、基板101に対するダメージがな

いことから、ナノスケールデバイスにも対応でき、従来の電子デバイスとのハイブリット化にも対応可能である。

【0029】なお、本例ではカーボンナノチューブを成長させるため、C₂H₂とHeを導入したが、Heの代わりにアルゴン(Ar)を用いてもよく、また、C₂H₂単体でもよい。

【例2】本例では【例1】におけると同様、図1に示す常圧CVD装置110を用いてカーボンナノチューブを作製した。よって、図1を参照しながら説明する。

【0030】平滑な表面を有する結晶シリコン基板101上にFeからなる触媒層102を真空蒸着法によって膜厚12nmで形成し、その後、基板101を常圧CVD装置110に挿入した。

【0031】ここで、反応容器112の断面積のうち導入するC₂H₂の流れに対し直交する断面積をSとする。断面積Sは7.1cm²となっていた。それから反応容器112にHeを356sccm導入し、基板温度を700°Cまで上昇させ、700°Cにて5分間保持した後、C₂H₂10～115sccmと、He200sccmを導入し、触媒層102上に垂直配向したカーボンナノチューブ103を成長させることを試みた。

【0032】その結果、矢印K1の向きに流れるC₂H₂流量F₁によって、垂直配向したカーボンナノチューブ103の成長速度が著しく変化することを見出した。流量F₁のC₂H₂とカーボンナノチューブ103の成長速度との関係を表2に示す。

【0033】

【表2】

C_2H_2 流量とカーボンナノチューブの
成長速度の関係

F_1 (sccm) CNTの成長速度

10	◎
20	◎
30	◎
40	◎
60	○
80	○
90	△
100	△
115	×

CNT: カーボンナノチューブ

◎成長速度が著しく大きい

○成長速度大きい

△成長速度遅い

×垂直配向しない

【0034】表2より C_2H_2 流量 F_1 が100sccm以下でカーボンナノチューブがほぼ垂直配向し、特に90sccm未満で成長速度が大きくなることがわかった。Shoushan Fan, Michael G.Chapline等もScience, vol. 283, pp512~514, (1999)において、成長速度はポーラスSi層を用いた場合よりも小さいが、結晶シリコン基板上で垂直配向したカーボンナノチューブを得たと述べている。

【0035】しかし、本発明者等が実現したカーボンナノチューブの成長速度は平滑な基板上で $3\mu m/分$ 以上であり、Shoushan Fan, Michael G.Chapline等がポーラスSi層上で実現した成長速度と遜色なく、基板温度と C_2H_2 流量を最適化することにより、基板に複雑な前処理を施すことなく、大きな成長速度でほぼ垂直配向したカーボンナノチューブの作製に成功したことは、非常に意義の大きいことであり、Shoushan Fan, Michael G.Chapline等のカーボンナノチューブの作製方法とは明確に異なるものである。

【0036】ここで使用した反応容器212の断面積Sは 7.1cm^2 なので、断面積を加味して考えると、単位断面積当たり $(90/7.1)\text{sccm}$ 未満の流量範囲でカーボンナノチューブの成長速度が大きくなると考えられる。

【0037】よって、平滑な表面を有する結晶シリコン基板上のFeからなる触媒層上に、 C_2H_2 を用いた常圧CVD法によって作製されるほぼ垂直配向したカーボンナノチューブは、 C_2H_2 の流量 F_1 (sccm) とCV

D法に用いる反応容器の断面積のうち C_2H_2 の流れに対し直交する断面積S (cm^2) が、 $F_1/S < 12$ の関係にあると、カーボンナノチューブの成長速度を大きくできる。

【0038】本実施例で作製したカーボンナノチューブを電子源としては電子放出源やフラットパネルディスプレイに、電子材料としてはナノスケールデバイスやリチウム電池の電極材料に、またプローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、樹脂強化のための添加材等へ応用する場合、成長速度が大きいため所望の長さのカーボンナノチューブを合成するのに必要な時間を短縮でき、上記のデバイス、材料をより安価に作製できる。また、前記の条件で作製すると、短時間で非常に長いカーボンナノチューブが得られるので、新規の用途が開拓できる可能性もある。

【例3】本発明のカーボンナノチューブと、カーボンナノチューブを合成するための常圧CVD装置の一例を図2により説明する。本例における常圧CVD装置210は、赤外線ヒーター211で筒形の反応容器212を囲んだコールドウォール型の構造を有している。

【0039】平滑な表面を有する石英基板201上にFeからなる触媒層202をスパッタリング法によって膜厚8nmで形成し、その後、前記の基板201を反応容器212に挿入し、カーボンサセプター213上に保持した。

【0040】それから、反応容器212にHeを400sccm導入し、基板温度を $600\sim800^\circ\text{C}$ まで上

昇させ、所望の温度に達したら C_2H_4 100 sccm と He 250 sccm を導入し、 C_2H_4 を熱分解して触媒層 202 上にカーボンナノチューブ 203 を成長させる * に示す。
 【0041】
 【表3】

ことを試みた。基板温度と堆積物の形態の関係を表3 *
 基板温度と堆積物の形態の関係

基板温度 (°C)	堆積物の形態
600	グラファイトが成長
625	グラファイトが成長、僅かにCNTが成長するが垂直配向はしない
650	CNTが成長、但し垂直配向はしない
675	CNTがほぼ垂直配向
700	CNTがほぼ垂直配向
750	CNTがほぼ垂直配向
775	柱状堆積物が成長
800	柱状堆積物が成長

CNT : カーボンナノチューブ

【0042】表3から、平滑な表面を有する石英基板 201 上の Fe からなる触媒層 202 上に、エチレンを用いた常圧 CVD 法において、基板温度が 675 ~ 750 °C あるときにカーボンナノチューブ 203 は基板からほぼ垂直に配向することがわかる。

【0043】また、カーボンナノチューブ 203 がほぼ垂直配向する温度範囲では、グラファイトは生成されず、ほんの僅かにカーボンナノパーティクルが生成されただけであった。

【0044】なお、本例ではカーボンナノチューブを成長させるため、 C_2H_4 と He を導入したが、 He の代わりに Ar を用いてもよく、また C_2H_4 単体でもよい。

【例4】本例では【例3】におけると同様、図2に示す常圧 CVD 装置 210 を用いてカーボンナノチューブを作製した。よって、図2を参照しながら説明する。

【0045】平滑な表面を有する石英基板 201 上に F

e からなる触媒層 202 をスパッタリング法によって膜厚 8 nm で形成し、その後、基板 201 を反応容器 212 に挿入し、カーボンサセプター 213 上に保持した。ここで反応容器 212 の断面積のうち矢印 K2 の向きに流れる C_2H_4 の流れに対し直交する断面積を S とする
 と、断面積 S は 19.6 cm² となっていた。

【0046】それから反応容器 212 に He を 400 sccm 導入し、基板温度を 725 °C まで上昇させ、725 °C にて 10 分間保持した後、 C_2H_4 25 ~ 300 sccm と He 250 sccm を矢印 K2 の向きに導入し、触媒層 202 上に垂直配向したカーボンナノチューブ 203 を成長させることを試みた。 C_2H_4 の流量 F_2 とカーボンナノチューブ 203 の成長速度の関係を表4 に示す。

【0047】
 【表4】

C_2H_4 流量とカーボンナノチューブの
成長速度の関係

F_2 (sccm)	CNTの成長速度
--------------	----------

25	◎
50	◎
75	◎
100	◎
150	◎
200	◎
225	○
250	△
275	△
300	×

CNT: カーボンナノチューブ

◎成長速度が著しく大きい

○成長速度大きい

△成長速度遅い

×垂直配向しない

【0048】表4より C_2H_4 の流量 F_2 が275 sccm以下でカーボンナノチューブがほぼ垂直配向し、特に250 sccm未満で成長速度が大きくなることがわかる。ここで使用した反応容器212の断面積Sは19.6 cm^2 なので、断面積を加味して考えると、単位面積当たり、 $(250/19.6)$ sccm未満の流量範囲でカーボンナノチューブの成長速度が大きくなると考えられる。

【0049】よって、平滑な表面を有する石英基板上のFeからなる触媒層上に、 C_2H_4 を用いた常圧CVD法によって作製されるほぼ垂直配向のカーボンナノチューブは、 C_2H_4 の流量 F_2 (sccm) とCVD法に用いる反応容器の断面積のうち導入する C_2H_4 の流れに対し直交する断面積S (cm^2) が、 $F_2/S < 1.2$ の関係にあると、カーボンナノチューブの成長速度を大きくできる。

【例5】本発明のカーボンナノチューブとカーボンナノチューブを合成する常圧CVD装置の別の例を図3によ

り説明する。本例における常圧CVD装置310は【例1】におけると同じホットウォール型で、反応容器312を抵抗加熱式の電気炉311で囲んだ構造を有している。

【0050】平滑な表面を有するSiC基板301上にFeからなる触媒層302をスパッタリング法によって膜厚15nmで形成し、その後、基板301を反応容器312に挿入した。

【0051】それから反応容器312にArを300sccm導入し、基板温度を600~800°Cまで上昇させ、所望の温度に達したら C_2H_2 50 sccmと C_2H_4 25 sccmとAr 180 sccmを矢印K3の向きに導入し、 C_2H_2 と C_2H_4 を熱分解して触媒層302上にカーボンナノチューブ303を成長させることを試みた。基板温度と堆積物の形態の関係をまとめたものを表5に示す。

【0052】

【表5】

基板温度と堆積物の形態の関係

基板温度 (°C)	堆積物の形態
600	グラファイトが成長、僅かにCNTが成長するが垂直配向はしない
625	グラファイトが成長、僅かにCNTが成長するが垂直配向はしない
650	CNTが成長、但し垂直配向はしない
675	CNTがほぼ垂直配向
700	CNTがほぼ垂直配向
750	CNTがほぼ垂直配向
775	柱状堆積物が成長
800	柱状堆積物が成長

CNT : カーボンナノチューブ

【0053】表5から、平滑な表面を有するSiC基板301上のFeからなる触媒層302上に、C₂H₂とC₂H₄を用いた常圧CVD法において、基板温度が675～750°Cであるときにカーボンナノチューブ303は基板からほぼ垂直に配向することがわかる。

【0054】また、カーボンナノチューブ303がほぼ垂直配向する温度範囲では、グラファイトは生成されず、ほんの僅かにカーボンナノパーティクルが生成されるだけであった。

【0055】なお本例ではカーボンナノチューブを成長させるため、C₂H₂とC₂H₄とArを導入したが、Arの代わりにHeを用いてもよく、またC₂H₂とC₂H₄のみでもよい。

【例6】本例では【例5】におけると同様、図3に示す常圧CVD装置310を用いてカーボンナノチューブを作製した。よって、図3を参照しながら説明する。

【0056】平滑な表面を有するSiC基板301上にFeからなる触媒層302をスパッタリング法によって

膜厚15nmで形成し、その後、基板301を常圧CVD装置310の反応容器312に挿入した。

【0057】ここで反応容器312の断面積のうち導入するC₂H₂及びC₂H₄の矢印K3で示す流れに対し直交する断面積をSとすると、断面積Sは7.1cm²となっていた。

【0058】それから反応容器312にArを300sccm導入し、基板温度を680°Cまで上昇させ、680°Cにて10分間保持した後、C₂H₂を5～60sccm、C₂H₄を5～60sccmと、Arを180sccm矢印K3の向きに導入し、触媒層302上に垂直配向したカーボンナノチューブ303を成長させることを試みた。

【0059】C₂H₂流量F₁及びC₂H₄流量F₂と、カーボンナノチューブ303の成長速度の関係を表6に示す。

【0060】

【表6】

C_2H_2 流量、 C_2H_4 流量とカーボン
ナノチューブの成長速度の関係

$F_1 + F_2$ (sccm) CNTの成長速度

10	◎
20	◎
30	◎
40	◎
60	◎
80	○
90	△
100	△
120	×

CNT: カーボンナノチューブ

◎成長速度が著しく大きい

○成長速度大きい

△成長速度遅い

×垂直配向しない

【0061】表6より C_2H_2 と C_2H_4 の全流量 $F_1 + F_2$ が100sccm以下でカーボンナノチューブがほぼ垂直配向し、特に90sccm未満で成長速度が大きくなることがわかった。

【0062】ここで使用した反応容器312の断面積Sは 7.1cm^2 なので、断面積を加味して考えると、単位面積当たり、 $(90/7.1)\text{sccm}$ 未満の流量範囲でカーボンナノチューブの成長速度が大きくなると考えられる。

【0063】よって平滑な表面を有するSiC基板上のFeからなる触媒層上に、 C_2H_2 、 C_2H_4 を用いた常圧CVD法によって作製されるほぼ垂直配向したカーボンナノチューブは、 C_2H_2 の流量 F_1 (sccm)、 C_2H_4 の流量 F_2 (sccm)とCVD法に用いる反応容器の断面積のうち C_2H_2 、 C_2H_4 の流れに対し直交する断面積S (cm^2)が、 $(F_1 + F_2) / S < 1.2$ の関係にあると、カーボンナノチューブの成長速度を大きくできる。

【例7】本発明のカーボンナノチューブを電子放出源に応用する一例を説明する。本例の電子放出源に用いるカーボンナノチューブの作製方法を図4、電子放出源を図5によりそれぞれ説明する。

【0064】先ず、図4を参照しながら、電子放出源に用いるカーボンナノチューブの作製方法について説明する。

(工程1) : 図7 (a)において、N型の結晶シリコン基板401のうち、触媒層402が形成される面に対向

させてシャドウマスク414を置く。なお、シャドウマスク414には $1.4\text{mm} \times 5\text{mm}$ の大きさの開口が3個あいている。

(工程2) : 図7 (b)において、その後、Feを真空蒸着法またはスパッタリング法によって膜厚が2~40nmで成膜し、触媒層402を形成する。Feは原子レベル又はクラスター状態でシャドウマスク414の開口部のみを通るため、基板401に離散した触媒層402を形成できる。

(工程3) : 図7 (c)において、触媒層402が形成された基板401を抵抗加熱式の電気炉411で囲まれた反応容器412からなる常圧CVD装置410に挿入し、矢印K4で示す向きにHeを導入して電気炉411により 750°C まで昇温し、その後、反応容器412にK4の向きで C_2H_2 とHeを導入して C_2H_2 を熱分解し、触媒層402上にカーボンナノチューブ403を成長させる。

(工程4) : 図7 (c)において、触媒層402上に所望の長さのカーボンナノチューブ403が成長できたら、反応容器412内の C_2H_2 をHeで置換し、室温まで冷却して基板401を取り出し、その後、図7 (d)に示すように、基板401をアニール炉414に入れ、大気中で 700°C で8分間加熱し、僅かに発生したカーボンナノパーティクルを酸化して除去し、電子放出源のエミッタ515とした。なお、成長したカーボンナノチューブの大きさは、平均長さが $3.2\mu\text{m}$ 、平均直径が 24nm であった。

(工程5) : 図5において、エミッタ515をAlSiCu合金520を1μm蒸着したガラス板521に導電ペーストで貼り付け、対抗電極としてITO522(SnO₂をドープしたIn₂O₃)を成膜したガラス板523をエミッタ515から離間距離d=125μm離して固定し、電子放出源600を完成させた。

【0065】その後、電子放出源を 6×10^{-4} Paの真空容器内に保持し、エミッタ515に0~600Vの負電圧を印加し、電流電圧特性を測定した。その結果、印加電圧が-130Vで電子電界放出が開始され、比較的小さな電界放出開始電圧を持つことがわかり、本発明のほぼ垂直配向したカーボンナノチューブが良好な電子放出源であることが確認された。

【0066】

【発明の効果】請求項1、3、5、7に記載の発明では、平滑な表面を有する基板上のFeからなる触媒層上に、アセチレン、エチレンの少なくとも一つを用い、基板温度が675~750°Cの常圧CVD法によってカーボンナノチューブを作製するものであるから、作製されるカーボンナノチューブはグラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物の生成が非常に小さく、かつ基板からほぼ垂直に配向して成長したものとなり、基板に対して複雑な前処理を施す必要がないので、基板に対し何ら制限を与えない。

【0067】また、比較的安価な常圧CVD装置のみによってカーボンナノチューブを作製することができる、カーボンナノチューブをより安価に得ることができる。

【0068】さらに、プラズマを用いない常圧CVD法によってカーボンナノチューブを作製するため、基板へダメージを与えない。そのためナノスケールデバイスにも対応でき、従来の電子デバイスとのハイブリッド化にも対応可能である。

【0069】請求項2、4、6項に記載の発明では、カーボンナノチューブは、アセチレンの流量F₁(sccm)とエチレンの流量F₂(sccm)と、CVD法に用いる反応容器の断面積のうち導入するアセチレンまたはエチレンの流れに対し直交する断面積S(cm²)が、F₁/S<12、F₂/S<12、(F₁+F₂)/S<12の何れかの関係にあるので、カーボンナノチューブの成長速度が大きく、所望の長さのカーボンナノチューブを得るための合成時間を短くできる。

【0070】また、所望の長さのカーボンナノチューブを合成するのに必要な時間が短いため、カーボンナノチューブを電子源として電子放出源やフラットパネルディ

スプレイに、電子材料としてはナノスケールデバイスやリチウム電池の電極材料に、またプローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、樹脂強化のための添加材等へ応用する場合、上記のデバイス、材料をより安価に作製できる。また短時間で非常に長いカーボンナノチューブが得られるので、新規の用途が開拓できる可能性もある。

【0071】請求項8に記載の発明では、カーボンナノチューブは、請求項1、2、3、4、5、6、7の方法

10 によって作製されているため、合成時にグラファイトやカーボンナノパーティクル等の不純物が少なく、かつ基板からほぼ垂直に成長している。そのため電子源として電子放出源やフラットパネルディスプレイに、電子材料としてナノスケールデバイスリチウム電池の電極材料に、またプローブ探針、ガス貯蔵材、ナノスケール試験管、樹脂強化のための添加材等へ応用する場合、カーボンナノチューブの精製プロセスや配向プロセスが不要になる。その結果トータルプロセスが簡便化でき、コストダウンが可能となる。

20 【0072】請求項9に記載の電子放出源は、配向が揃ったカーボンナノチューブをエミッタに用いているため、比較的小さな電界放出開始電圧をもつ。また、カーボンナノチューブの精製プロセスや配向プロセスが不要であることから、電子放出源をより安価に作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンナノチューブの作製方法を説明した図である。

【図2】カーボンナノチューブの作製方法を説明した図である。

30 【図3】カーボンナノチューブの作製方法を説明した図である。

【図4】エミッタの作製手順を説明した図であって、図4(a)は基板と対向してシャドウマスクを配置した図、図4(b)は触媒層の形成工程を説明した図、図4(c)はカーボンナノチューブの成長工程を説明した図、図4(d)はアニール工程を説明した図である。

【図5】電子放出源の模式図である。

【符号の説明】

101、201、301、401 基板

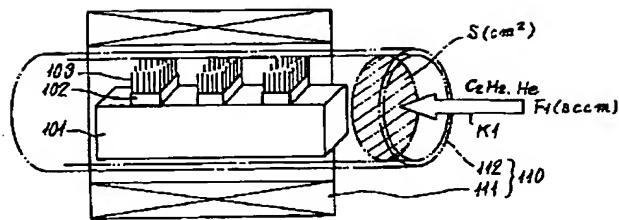
40 102、202、302、402 触媒層

103、203、303、403 カーボンナノチューブ

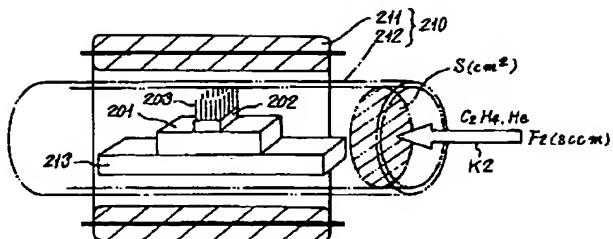
515 エミッタ

600 電子放出源

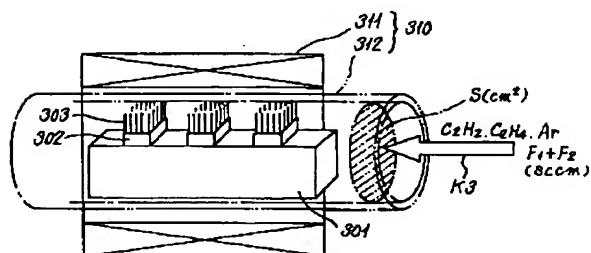
【図1】



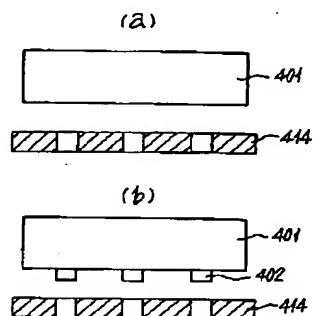
【図2】



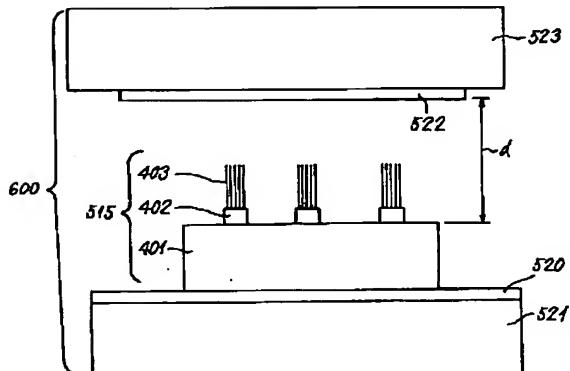
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 中山 喜萬
大阪府枚方市香里ヶ丘1-14-2 9号棟
404

(72) 発明者 秋田 成司
大阪府和泉市池田下町1248-4

(72) 発明者 張 梅
大阪府堺市百舌鳥梅町3-36-1-2-
1010

F ターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB08 CC03 CC06
4K030 AA09 BA27 JA05 JA06 JA10
LA11